

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001210888 A**

(43) Date of publication of application: **03.08.01**

(51) Int. Cl.

H01L 41/09
B41J 2/045
B41J 2/055
B41J 2/16
C04B 35/49
H01L 41/187
H01L 41/22

(21) Application number: **2000348041**

(22) Date of filing: **18.11.00**

(30) Priority: **18.11.99 JP 11327957**

(71) Applicant: **KANSAI RESEARCH INSTITUTE**

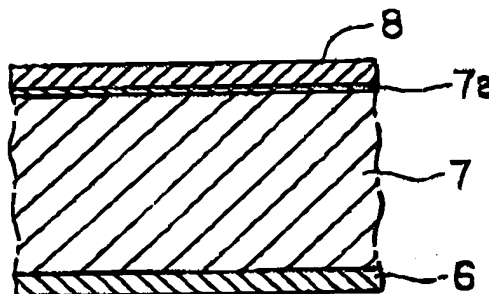
(72) Inventor: **FUKUI TOSHIMI**

**(54) PIEZOELECTRIC ELEMENT AND ITS
MANUFACTURING METHOD, AND INK-JET TYPE
PRINTER HEAD USING THEM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element which always has fixed and superior piezoelectric properties and realizes relatively easy control of a manufacturing process.

SOLUTION: In a piezoelectric element, where electrodes 6, 8 are arranged at both sides of a piezoelectric film 7, the surface of the piezoelectric film in contact with an electrode is provided with an oxide layer 7a, which is formed of solid solution of a composite oxide represented by chemical formula of ABO_3 or two or more kinds of composite oxides shown by chemical formula of ABO_3 each, and whose Pb content is 0 or 15 wt.% or less.



COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210888

(P2001-210888A)

(43) 公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 L 41/09		C 0 4 B 35/49	M
B 4 1 J 2/045		H 0 1 L 41/08	C
2/055		B 4 1 J 3/04	1 0 3 A
2/16			1 0 3 H
C 0 4 B 35/49		H 0 1 L 41/08	U
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-348041(P2000-348041)

(22) 出願日 平成12年11月15日(2000.11.15)

(31) 優先権主張番号 特願平11-327957

(32) 優先日 平成11年11月18日(1999.11.18)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72) 発明者 福井 俊巳

京都市下京区中堂寺南町17 株式会社関西
新技術研究所内

(74) 代理人 100088948

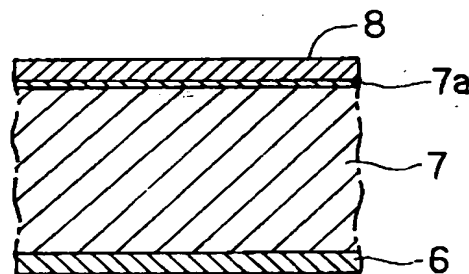
弁理士 間宮 武雄

(54) 【発明の名称】 圧電体素子およびその製造方法ならびにそれを用いたインクジェット式プリンタヘッド

(57) 【要約】

【課題】 常に一定の優れた圧電特性を有し、製造プロセスの制御も比較的容易である素子を提供する。

【手段】 圧電体膜7の両面側にそれぞれ電極6、8が配設された圧電体素子において、圧電体膜の、電極と接触する面に、化学式 ABO_3 で示される複合酸化物またはそれぞれ化学式 ABO_3 で示される2種類以上の複合酸化物の固溶体で形成された、Pbの含有量が0もしくは15重量%以下である酸化物層7aを具備させた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電体膜の両面側にそれぞれ電極が配設された圧電体素子において、前記圧電体膜の、少なくとも一方の電極と接触する面側に、化学式 ABO_3 で示される複合酸化物またはそれぞれ化学式 ABO_3 で示される2種類以上の複合酸化物の固溶体で形成された、Pbの含有量が0もしくは15重量%以下である酸化物層を具備したことを特徴とする圧電体素子。

【請求項2】 前記化学式中、Aが、アルカリ土類金属およびPbからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の元素で、Bが、Ti、ZrおよびSnからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の元素である複合酸化物a、もしくは、前記化学式中、Aが、アルカリ金属の1種もしくは2種以上の元素で、Bが、Nbおよび/またはTaである複合酸化物b、または、前記複合酸化物aと前記複合酸化物bとの固溶体により、前記酸化物層が形成された請求項1記載の圧電体素子。

【請求項3】 前記酸化物層を形成する酸化物が強誘電体である請求項1または請求項2記載の圧電体素子。

【請求項4】 前記酸化物層に含有されるPbの量が5重量%以下である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項5】 前記圧電体膜が、化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0.1 \leq x \leq 1$) で表される複合酸化物で形成されまたはその複合酸化物を主成分として形成された請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項6】 前記圧電体膜が、化学式 $a[Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0.1 \leq x \leq 1$)] - $b[Pb(C_{1/3}D_{2/3})O_3$ (C: アルカリ土類金属、Zn、Ni、Mn、CoまたはFe; D: V、NbまたはTa)] - $c[(Ba_{1-y}Sry)TiO_3$ ($0 \leq y \leq 1$)] ($a+b+c=1$, $0.6 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.06$) で表される複合酸化物の固溶体で形成された請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項7】 前記酸化物層の厚みが $0.05 \mu m \sim 1 \mu m$ である請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項8】 前記圧電体膜の厚みが $1 \mu m \sim 25 \mu m$ である請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項9】 前記酸化物層の厚みが前記圧電体膜の厚みの10%以下である請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の圧電体素子。

【請求項10】 基板上に電極を形成する第1の電極形成工程と、前記電極上に圧電体膜を形成する圧電体膜形成工程と、前記圧電体膜上に前記とは別の電極を形成する第2の電

極形成工程と、を含む圧電体素子の製造方法において、前記第1の電極形成工程と前記圧電体膜形成工程との間、および/または、前記圧電体膜形成工程と前記第2の電極形成工程との間に、酸化物層を形成する酸化物層形成工程を行うことを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【請求項11】 前記酸化物層形成工程において、金属アルコキシドおよび/または金属塩を出発原料とする液相法により前記酸化物層が形成される請求項10記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項12】 前記圧電体膜形成工程において、金属アルコキシドおよび/または金属塩を出発原料とする液相法により前記圧電体膜が形成される請求項10または請求項11記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項13】 インクノズルを有し、そのインクノズルにインク経路を通して連通したインク室の容積をアクチュエータによって変化させ、前記インク経路を通して前記インクノズルからインクを噴射させるようにしたインクジェット式プリンタヘッドにおいて、前記アクチュエータに、請求項1ないし請求項9のいずれかに記載の圧電体素子を用いたことを特徴とするインクジェット式プリンタヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えばインクジェット式プリンタヘッドにおいて、インク室に満たされたインクを、インク経路を通してインクノズルから噴射させるために、インク室の容積を変化させるアクチュエータに用いられる圧電体素子、および、その圧電体素子を製造する方法、ならびに、その圧電体素子を用いて構成されるインクジェット式プリンタヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット式プリンタヘッドは、一般にヘッド基台と振動板およびアクチュエータとから構成されている。図5に一部を拡大して模式的に示すように、ヘッド基台11には、インクを噴射する多数のインクノズル、それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路、および、それぞれのインク経路に個別に連通する多数のインク室12が形成されている（図5では、1つのインク室12のみを示し、インク経路やインクノズルの図示を省略している）。このヘッド基台11の上面全体を覆うように振動板13が取り付けられ、この振動板13によってヘッド基台11の全てのインク室12の上面開口が閉塞されている。振動板13上には、それぞれのインク室12と個別に対応した位置に、振動板13に振動駆動力を与えるための圧電体素子15が被着形成されている。そして、多数の圧電体素子15を備えたアクチュエータ14の電源19を制御して、所望の選択された圧電体素子15に電圧を印加することにより、圧電体素子15を変位させて、その部分の振動板

13を振動させる。これにより、振動板13の振動に対応した部分のインク室12の容積を変化させて、インク経路を通して噴射ノズルからインクを押し出すようになっている。

【0003】圧電体素子15は、下部電極16上に圧電体膜17を形成し、その圧電体膜17上に上部電極18を形成して、下部電極16と上部電極18とで圧電体膜17を挟んで構成されている。圧電体膜17は、一般的に、チタン酸ジルコン酸鉛($Pb(Zr, Ti)O_3$; PZT)で形成され、またはPZTを主成分として形成されている。このような組成の圧電体膜17は、スパッタ法、真空蒸着法、CVD法、レーザーアブレーション法、ゾルゲル法、厚膜法(圧電ペーストを用いる方法)などにより形成される。

【0004】例えば特開平10-217458号公報等には、PZTからなる圧電体膜を形成する方法として、PZTの有機原料を下部電極上にスピコートした後、これを乾燥させ、次いで脱脂し、この有機原料の塗布、乾燥および脱脂の工程を複数回繰り返した後、焼成して圧電体膜を得る方法が開示されている。この方法のように、圧電体膜となるPZT膜を作成すると、圧電体膜の粒界露出領域に、ペロブスカイト型構造である結晶体からなるPZT膜よりも低誘電率のパイロクロア構造あるいは非晶質である低誘電性物質が形成される。同号公報には、その低誘電性物質は、圧電体膜の焼成による結晶成長過程で生じた余剰組成物が、PZT結晶粒の成長に従って粒界へ追いやりられ、最終的に隣接結晶粒が接合して粒界が閉じた時点で、粒界を介して表層面に押し出されて形成される、と記載されている。そして、圧電体膜の粒界露出領域に低誘電性物質が形成されることにより、電界が加えられた際に圧電体膜の結晶粒界にかかる電圧を、低誘電性物質が形成されていない場合に比較して低くすることができ、圧電体膜の粒界を介して流れるリーク電流を減らすことができ、圧電体素子の耐電圧特性が向上することになる、と説明されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平10-217458号公報に開示されているように、圧電体膜の粒界露出領域にパイロクロア構造あるいは非晶質の低誘電性物質を形成することによって、圧電体素子のリーク電流を抑制する、といった方法では、圧電体膜の粒界露出領域あるいは圧電体膜のほぼ全面に低誘電性物質が常に一定の状態で形成されるようにプロセス制御することは難しく、常に一定の圧電特性を持った圧電体素子を得ることは困難である。

【0006】この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、常に一定の優れた圧電特性を有し、製造プロセスの制御も比較的容易である圧電体素子を提供すること、および、そのような圧電体素子を好適に製造することができる圧電体素子の製造方法を提供するこ

と、ならびに、前記の圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式プリンタヘッドを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、圧電体膜の両面側にそれぞれ電極が配設された圧電体素子において、前記圧電体膜の、少なくとも一方の電極と接触する面側に、化学式 ABO_3 で示される複合酸化物またはそれぞれ化学式 ABO_3 で示される2種類以上の複合酸化物の固溶体で形成された、Pbの含有量が0もしくは15重量%以下である酸化物層を具備したことを特徴とする。

【0008】請求項2に係る発明は、請求項1記載の圧電体素子において、化学式 ABO_3 中、Aが、アルカリ土類金属およびPbからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の元素で、Bが、Ti、ZrおよびSnからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の元素である複合酸化物a、もしくは、化学式 ABO_3 中、Aが、アルカリ金属の1種もしくは2種以上の元素で、Bが、Nbおよび/またはTaである複合酸化物b、または、前記複合酸化物aと前記複合酸化物bとの固溶体により、酸化物層を形成したことを特徴とする。

【0009】請求項3に係る発明は、請求項1または請求項2記載の圧電体素子において、酸化物層を形成する酸化物が強誘電体であることを特徴とする。

【0010】請求項4に係る発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の圧電体素子において、酸化物層に含有されるPbの量が5重量%以下であることを特徴とする。

【0011】請求項5に係る発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の圧電体素子において、化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0.1 \leq x \leq 1$)で表されるPZTによりまたはそのPZTを主成分として圧電体膜を形成したことを特徴とする。

【0012】請求項6に係る発明は、請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の圧電体素子において、化学式 $aPZT-b[Pb(C_{1/3}D_{2/3})O_3]$ ($C:Mg$ 等のアルカリ土類金属、Zn、Ni、Mn、CoまたはFe; D:V、NbまたはTa) $-c[(Ba_{1-y}Sry)TiO_3]$ ($0 \leq y \leq 1$) ($a+b+c=1$, $0.6 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.06$) (以下、 $Pb(C_{1/3}D_{2/3})O_3$ を「PCD」、 $(Ba_{1-y}Sry)TiO_3$ を「BSTO」とそれぞれ表す)で表される複合酸化物の固溶体により、圧電体膜を形成したことを特徴とする。

【0013】請求項7に係る発明は、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の圧電体素子において、酸化物層の厚みを $0.05 \mu m \sim 1 \mu m$ としたことを特徴とする。

【0014】請求項8に係る発明は、請求項1ないし請

求項7のいずれかに記載の圧電体素子において、圧電体膜の厚みを $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ としたことを特徴とする。

【0015】請求項9に係る発明は、請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の圧電体素子において、前記酸化物層の厚みを圧電体膜の厚みの10%以下としたことを特徴とする。

【0016】請求項10に係る発明は、基板上に電極を形成する第1の電極形成工程と、前記電極上に圧電体膜を形成する圧電体膜形成工程と、前記圧電体膜上に前記とは別の電極を形成する第2の電極形成工程とを含む圧電体素子の製造方法において、前記第1の電極形成工程と前記圧電体膜形成工程との間、および／または、前記圧電体膜形成工程と前記第2の電極形成工程との間に、酸化物層を形成する酸化物層形成工程を行うことを特徴とする。

【0017】請求項11に係る発明は、請求項10記載の製造方法において、金属アルコキシドおよび／または金属塩を出発原料とする液相法により酸化物層を形成することを特徴とする。

【0018】請求項12に係る発明は、請求項10または請求項11記載の製造方法において、金属アルコキシドおよび／または金属塩を出発原料とする液相法により圧電体膜を形成することを特徴とする。

【0019】請求項13に係る発明は、インクノズルを有し、そのインクノズルにインク経路を通して連通したインク室の容積をアクチュエータによって変化させ、前記インク経路を通して前記インクノズルからインクを噴射させるようにしたインクジェット式プリンタヘッドにおいて、前記アクチュエータに、請求項1ないし請求項9のいずれかに記載の圧電体素子を用いたことを特徴とする。

【0020】請求項1または請求項2に係る各発明の圧電体素子では、圧電体膜の、電極と接触する面側に、鉛を含有しない酸化物層もしくは鉛含有量の少ない酸化物層を具備していることにより、その酸化物層を具備していない圧電体素子に比べてリーク電流が低減する。そして、酸化物層は、圧電体膜上あるいは電極上に成膜することにより、それを形成することが可能であるので、この圧電体素子は、それを製造するためのプロセス制御が比較的容易である。

【0021】また、請求項1に係る発明の圧電体素子では、素子の機械的な耐久性がより改善され、圧電体膜や電極の剥離による素子の破壊等が防止される。この理由は、化学式 ABO_3 で示される複合酸化物またはそれぞれ化学式 ABO_3 で示される2種類以上の複合酸化物の固溶体で形成された酸化物層を用いることで、酸化物層と圧電体膜および電極との優れた格子マッチングが得られるためである、と考えられる。請求項2に係る発明の圧電体素子では、さらに優れた素子の機械的な耐久性が得られる。これは、酸化物層と圧電体膜および電極との

格子マッチングがより一層改善されるためである、と考えられる。

【0022】請求項3に係る発明の圧電体素子では、圧電体膜の、電極と接触する面側に、強誘電体である酸化物層を具備していることにより、圧電体素子の駆動電圧が低く抑えられる。

【0023】請求項4に係る発明の圧電体素子では、リーク電流がより低減する。

【0024】請求項5に係る発明の圧電体素子では、PZTによりまたはPZTを主成分として圧電体膜が形成されているので、圧電体膜が優れた圧電特性を有する。

【0025】請求項6に係る発明の圧電体素子では、PZT、PCDおよびBSTOを主成分として圧電体膜が形成されるので、圧電特性が優れていることに加え、3成分の比率の選定によりその特性を変化させることができ、特性の選択の幅が広がり、素子設計の面で有利となる。

【0026】請求項7に係る発明の圧電体素子では、酸化物層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ 以上あるので、リーク電流を低減させる効果が確実に発現し、また、酸化物層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下であるので、圧電体素子としての性能の低下を来たすこともない。

【0027】請求項8に係る発明の圧電体素子では、圧電体膜の厚みが $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ とされていることにより、圧電体膜が薄過ぎて駆動力不足となり素子で有効な振動が得られなかったり、圧電体膜が厚過ぎて素子を変位させるのに大きな電圧が必要になったりする、といったことがない。

【0028】請求項9に係る発明の圧電体素子では、酸化物層の厚みが圧電体膜の厚みの10%以下とされていることにより、圧電体素子としての圧電特性の低下を来たすことがない。すなわち、酸化物層が厚過ぎると、圧電体素子の全体に占める圧電体膜の比率が低くなり、この結果、駆動電圧の上昇や素子の変位量の低下を来たすなど、圧電体素子の特性が低下することになるが、酸化物層の厚みが圧電体膜の厚みの10%以下であれば、そのようなことが起こらない。

【0029】請求項10ないし請求項12に係る各発明の製造方法によると、請求項1に係る発明の圧電体素子が比較的簡易な製造工程で得られる。

【0030】請求項13に係る発明のインクジェット式プリンタヘッドは、アクチュエータとして請求項1ないし請求項9に係る各発明の、上記特性を有する圧電体素子を具備している。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、この発明の好適な実施形態について図1および図2を参照しながら説明する。

【0032】図1および図2は、この発明の実施形態の好ましい1例を示し、図1は、圧電体素子の部分拡大断面図であり、図2は、圧電体素子がアクチュエータに用

いられたインクジェット式プリンタヘッドであって、撓みモードのインクジェットヘッドの一部を拡大して模式的に示す縦断面図である。プリンタヘッドの基本構成は、従来と同様であり、ヘッド基台1と振動板3およびアクチュエータ4とから構成されている。ヘッド基台1には、インクを噴射する多数のインクノズル（図示せず）、それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路（図示せず）、および、それぞれのインク経路に個別に連通する多数のインク室2が形成されており、ヘッド基台1の上面全体を覆うように振動板3が取り付けられ、この振動板3によってヘッド基台1の全てのインク室2の上面開口が閉塞されている。振動板3上には、それぞれのインク室2と個別に対応した位置に、振動板3に振動駆動力を与えるための圧電体素子5が被着形成されている。そして、多数の圧電体素子5を備えたアクチュエータ4の電源9を制御して、所望の選択された圧電体素子5に電圧を印加することにより、圧電体素子5を変位させて、その部分の振動板3を振動させる。これにより、振動板3の振動に対応した部分のインク室2の容積が変化して、インク経路を通して噴射ノズルからインクが押し出されて印刷が行われることになる。

【0033】圧電体素子5は、下部電極6の表面に圧電体膜7を形成し、その圧電体膜7上に上部電極8を形成して、下部電極6と上部電極8とで圧電体膜7を挟んだ構造を有する。下部電極6の材料は、特に限定されず、圧電体素子において通常用いられているものであればよく、例えば白金（Pt）や金（Au）などが使用される。また、上部電極8の材料も、特に限定されず、圧電体素子において通常用いられているものであればよく、例えばAu、Ptなどが使用される。これらの電極6、8の厚みも、特に限定されないが、例えば0.05 μ m～15 μ m程度とされる。また、下部電極6と圧電体膜7との間および/または圧電体膜7と上部電極8との間に、例えばTiから形成される密着層を設けるようにしてもよい。

【0034】圧電体膜7の組成は、特に限定されないが、好ましくは化学式 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ （ $0.1 \leq x \leq 1$ 、好ましくは $0.4 \leq x \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.5 \leq x \leq 0.6$ ）で表されるPZT（上記化学式で $x=1$ であるとき、すなわち $PbTiO_3$ を含む）で形成されまたはそのPZTを主成分として圧電体膜7が形成される。圧電体膜7の組成が $x < 0.1$ になると、圧電定数が小さくて実用的でない。この圧電体膜7を形成するPZTは、単なるPZT組成だけでなく、原子価保証型との固溶系、化学式 $aPZT-bPCD-cBSTO$ （ $a+b+c=1$ 、 $0.6 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0 \leq c \leq 0.06$ ）で表される複合酸化物の固溶系、すなわち、PZTと $BaTiO_3$ や $SrTiO_3$ との固溶系、PZTとPCDとの固溶系、PZ

TとPCDおよびBSTOとの固溶系などであってもよい。以下では、これらの材料を例にとって説明する。

【0035】圧電体膜7の厚みは、1 μ m～25 μ m程度とされる。ここで、圧電体膜7の駆動力の大きさは、圧電体のバルク量によって左右されるため、圧電体膜7が薄過ぎると、駆動力不足となって圧電体素子5としての有効な振動が得られず、圧電体膜7が厚過ぎると、圧電体素子5を変位させるのに大きな電圧が必要になるが、圧電体膜7の厚みを1 μ m～25 μ m程度、好ましくは2 μ m～12 μ mとすることにより、圧電体素子5として有効な振動が得られるとともに、それほど大きな電圧を必要としなくても圧電体素子5を変位させることが可能である。

【0036】そして、圧電体膜7の、上部電極8と接触する面側に、Pbが含有されないか、Pbが含有されていてもその含有量が15重量%以下、より好ましくは5重量%以下である酸化物層（以下、「上部層」という）7aを具備している。また、圧電体膜7の、下部電極6と接触する面側に、Pbの含有量が0もしくは15重量%以下（より好ましくは5重量%以下）である酸化物層を具備させるようにしてもよいし、上部電極8と接触する面側および下部電極6と接触する面側のそれぞれに、Pbの含有量が0もしくは15重量%以下（より好ましくは5重量%以下）である酸化物層を具備させるようにしてもよい。さらには、圧電体膜7の中間に、Pbの含有量が0もしくは15重量%以下（より好ましくは5重量%以下）である酸化物層を具備させるようにしてもよいが、以下では、圧電体膜7が上部層7aを具備している場合を例にとって説明する。

【0037】上部層7aは、化学式 ABO_3 で示される複合酸化物または2種以上の複合酸化物の固溶体により形成される。化学式中、Aは、アルカリ土類金属およびPbからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の元素で、Bが、Ti、ZrおよびSnからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の元素である。あるいは、前記化学式中、Aが、アルカリ金属の1種もしくは2種以上の元素で、Bが、NbおよびTaのうちの少なくとも1つである。また、それらの複合酸化物の固溶体により、上部層7aを形成するようにしてもよい。上部層7aの具体的な1例を示すと、化学式 $(Ba_{1-y}Sr_y)(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$ （ $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表されるBSTZ（上記化学式で $y=0$ 、 $z=0$ であるとき、すなわち $BaTiO_3$ ； $y=0$ 、 $z=1$ であるとき、すなわち $BaZrO_3$ ； $y=1$ 、 $z=0$ であるとき、すなわち $SrTiO_3$ ； $y=1$ 、 $z=1$ であるとき、すなわち $SrZrO_3$ をそれぞれ含む）により、または、そのBSTZを主成分として、上部層7aが形成されている。この上部層7aを形成する酸化物は、強誘電体材料ないしは高誘電体材料である。

【0038】上部層7aの厚みは、0.05 μ m～1 μ

m程度とされる。上部層7aの厚みが薄過ぎると、後述するリーク電流の低減効果が発現せず、逆に上部層7aの厚みが厚過ぎると、圧電体素子5としての性能が低下することになるが、上部層7aの厚みを0.05 μ m~1 μ mとすることにより、リーク電流を低減させる効果が確実に発現するとともに、圧電体素子5としての性能の低下を来たすこともない。

【0039】また、上部層7aの厚みは、圧電体膜7の厚みの10%以下とされる。圧電体膜7の厚みに対して上部層7aが厚過ぎると、圧電体素子5の全体に占める圧電体膜7の比率が低くなり、この結果、駆動電圧の上昇や素子の変位量の低下を来たすなど、圧電体素子5の特性が低下することになるが、上部層7aの厚みを圧電体膜7の厚みの10%以下、好ましくは5%以下とすることにより、圧電体素子5の圧電特性の低下を来たすことはない。

【0040】以上のような構成を有する圧電体素子5においては、Pbが含有されていない、またはPbの含有量の少ない上部層7aで圧電体膜7の表面全体が被覆されていることにより、上部層7aを具備していない圧電体素子に比べてリーク電流が低減する。上部層7aが強誘電体材料ないしは高誘電体材料で形成されていることにより、圧電体素子5の駆動電圧が低く抑えられる。そして、上部層7aは、圧電体膜7上に成膜することにより、それを形成することが可能であるので、圧電体素子5の製造プロセスの制御は、比較的容易である。

【0041】圧電体膜7や上部層7aは、ペーストを塗布する方法（厚膜法）、ゾルーゲル法、スパッタ法、真空蒸着法、CVD法、レーザーアブレーション法などを利用して形成される。ペーストの塗布法やゾルーゲル法を利用して圧電体膜7を形成する方法では、PZTおよび/またはその前駆体を含む組成物を使用し、それらの組成物を下部電極上に塗り重ね焼成して圧電体膜を形成する。PZTおよび/またはその前駆体を含む組成物は、具体的には、PZT粉末、PZT前駆体の粉末（例えば $(Zr_{1-x}Ti_x)_2O_4$ 粉末とPbO粉末との混合物）、PZT前駆体の粉末と溶液との混合物（例えばPbO粉末とZrおよびTiの各アルコキシドを含む溶液またはそれらの加水分解・重合物との混合物）、PZT前駆体の溶液（Zr、TiおよびPbの各アルコキシドもしくは金属塩またはそれらの加水分解・重合物）、PZT粉末とPZT前駆体の粉末との混合物、PZT粉末とPZT前駆体の粉末と溶液との混合物、あるいは、PZT粉末とPZT前駆体の溶液との混合物である。このペーストの塗布法およびゾルーゲル法を利用する方法の例について、より詳しく以下に説明する。

【0042】ペーストを用いることにより圧電体膜7を形成する方法では、まず、PZTの前駆体組成物を含むペーストを調製する。このペーストは、所定の組成のPZT粉末と有機バインダとを溶剤中に添加して調製され

る。PZT粉末は、原料粉末の固相反応、金属アルコキシドや金属塩を出発原料とする加水分解法や共沈法、水熱法、噴霧分解法などの公知の方法により製造される。PZT粉末の粒径は、0.5 μ m以下、好ましくは0.2 μ m以下とされる。有機バインダとしては、例えばヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ナイロン、（メタ）アクリル酸の単独重合体や共重合体などが使用される。溶剤は、ペーストの塗布性などの作業性を良好にするために用いられ、各種溶剤の中から適宜選択して使用すればよいが、例えばエチルセロソルブなどが溶剤として使用される。なお、PZTは、ペースト中に高濃度に配合されても、分散性は良好である。

【0043】PZTの前駆体組成物を含むペーストが得られると、そのペーストを、ジルコニア等の基板上にスクリーン印刷法等により形成された下部電極上に塗布していき、必要により塗布の都度乾燥させて溶剤を除去し、複数層に塗り重ねる。ペーストの塗布方法は、特に限定されず、慣用のコーティング方法、例えばスクリーン印刷法、スピンコーティング法、ディッピング法、キャスト法、ドクターブレード法などが用いられる。一連のペースト塗布工程が終了すると、PZTの前駆体組成物を焼成する。焼成は、適当な温度、例えば300℃~1,400℃、好ましくは600℃~1,200℃程度の温度で行う。また、焼成は、不活性ガス雰囲気、酸素含有雰囲気（空気中等）、PbO雰囲気など、任意の雰囲気下で行えばよく、常圧下または減圧下で行うことができる。通常は、空気中で、室温から300℃~1,400℃程度まで昇温させて、2時間~24時間をかけて焼成を行う。また、焼成の際に、段階的な昇温を行うようにしてもよい。このような焼成により、有機成分がほぼ消失して、緻密な構造の圧電体膜が得られる。下部電極上に圧電体膜が形成されると、その圧電体膜の表面に、例えば後述するゾルーゲル法を利用して上部層を形成し、その上部層上に、常法により、例えばスパッタ法や蒸着法により上部電極を形成して、圧電体素子とされる。

【0044】なお、PZTの前駆体組成物を含むペーストを用いて成膜し焼成して圧電体膜を形成した後、その圧電体膜の表面に、ゾルーゲル法等を利用してBSTZの前駆体組成物を成膜し、その後に、BSTZ膜の焼成と共にPZT膜を再焼成するようにしてもよいし、また、PZTの前駆体組成物を含むペーストを用いて成膜した後、得られたPZT膜の表面に、ゾルーゲル法等を利用してBSTZの前駆体組成物を成膜し、その後に、PZT膜およびBSTZ膜を焼成して、圧電体膜および上部層を形成するようにしてもよい。

【0045】また、BSTZ膜の焼成と共にPZT膜を再焼成する過程、あるいはPZT膜およびBSTZ膜を焼成する過程において、実際には、両膜間で圧電体膜の

材料成分および上部層の材料成分の熱拡散による移動が生じると考えられ、上部層中へのPb成分の拡散を生じることもあるが、上部層中へのPb成分の拡散があっても、上部層による上記効果が低減することはない。

【0046】次に、ゾルーゲル法を利用して圧電体膜7を形成する方法は、まず、PZTの前駆体組成物を含む塗布液（前駆体ゾル）を調製する。この塗布液は、例えば、鉛、チタンおよびジルコニウムのそれぞれのアルコキシドおよび／または塩を出発原料とし、それらの原料を含む溶液を加水分解・重合させて調製する。また、ゾルーゲル法を利用して上部層7aを形成する方法では、BSTZの前駆体組成物を含む塗布液（前駆体ゾル）を調製する。この塗布液は、例えば、バリウム、ストロンチウム、チタンおよびジルコニウムのそれぞれのアルコキシドおよび／または塩を出発原料とし、それらの原料を含む溶液を加水分解・重合させて調製する。金属アルコキシドとしては、特に限定されないが、好ましくはアルコキシ基の炭素数が1～15であるものが使用され、より好ましくはアルコキシ基の炭素数が1～4のものが使用される。金属塩としては、酢酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、塩化物などが使用される。

【0047】金属アルコキシドおよび／または金属塩を溶解させる溶剤としては、出発原料および加水分解に用いる水が可溶であれば、単一溶剤でも混合溶剤でもよく、特に限定されず、例えば極性溶剤と非極性溶剤との組合せでも使用可能である。水を添加する温度域での粘度や除去の容易さから、アルコールやアミド類などが用いられる。また、トルエンや炭化水素などの非極性溶剤の併用も可能である。例えば、アルコールとしては、炭素数が1～5であるメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの1級アルコール、エチレングリコールやプロピレンアルコールなどの2級アルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシアルコールが用いられる。また、酸アミド類としては、ホルムアミドやN、N-ジメチルホルムアミド（DMF）などが用いられる。そのほか、トルエンなどの芳香族、ヘキサンやシクロヘキサンなどの炭化水素、酢酸メチルや酢酸エチルなどのエステル類、アセトニトリルなどが用いられる。

【0048】また、塗布液の安定性を向上させるために、金属アルコキシドおよび／または金属塩を含む溶液にモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどのβ-ジケトン類などを添加するようにしてもよい。

【0049】また、金属アルコキシドおよび／または金属塩を含む溶液の加水分解には、例えば金属アルコキシドおよび／または金属塩の0.05モル倍～2モル倍の水が用いられ、より好ましくは0.5モル倍～1.5モ

ル倍の水が用いられる。この加水分解には、酸触媒および／または塩基触媒を用いるようにしてもよく、好ましくは、塩酸などの鉱酸や酢酸などの有機酸が用いられる。

【0050】金属アルコキシドおよび／または金属塩を含む溶液の加水分解によってPZTの前駆体組成物を含む塗布液が調製されると、その塗布液を下部電極の表面に塗布し乾燥させ焼成して、下部電極上に圧電体膜を形成する。これには、PZTの前駆体組成物を含む塗布液を、所定の膜厚の圧電体膜が得られるように成膜、乾燥および仮焼成の各工程を必要回数だけ繰り返して下部電極上に塗り重ね、最後にPZT膜を焼成する。

【0051】また、金属アルコキシドおよび／または金属塩を含む溶液の加水分解によってBSTZの前駆体組成物を含む塗布液が調製されると、その塗布液を圧電体膜の表面に塗布し乾燥させ焼成して、圧電体膜上に上部層を形成する。

【0052】塗布液の塗布方法は、特に限定されないが、通常はスピンコート法が用いられる。仮焼成の温度は、例えば300℃～400℃程度とし、最後に行われる焼成の温度は、例えば800℃～1,000℃程度とする。下部電極上に圧電体膜が形成され、その圧電体膜上に上部層が形成されると、上部層上に、常法により上部電極を形成して、圧電体素子とされる。

【0053】なお、PZTの前駆体組成物を含む塗布液を下部電極の表面に塗布し乾燥させ必要により仮焼成した後、PZT膜を焼成して圧電体膜を形成し、その圧電体膜の表面にBSTZの前駆体組成物を含む塗布液を塗布し乾燥させ必要により仮焼成し、その後、BSTZ膜の焼成と共にPZT膜を再焼成するようにしてもよいし、また、PZTの前駆体組成物を含む塗布液を下部電極の表面に塗布し乾燥させ必要により仮焼成した後、得られたPZT膜の表面にBSTZの前駆体組成物を含む塗布液を塗布し乾燥させ必要により仮焼成し、その後に、PZT膜およびBSTZ膜を焼成して、圧電体膜および上部層を形成するようにしてもよい。

【0054】なお、圧電体膜および上部層中の元素分析を行う場合には、膜厚が10μm前後以上であるときは、X線マイクロアナリシス（EPMA）により分析が可能であり、また、膜厚が数μm以下であるとき（上部層の膜厚は、通常1μm以下である）は、X線光電子分光分析（ESCA）、二次イオン質量分析（SIMS）およびオージェ分析（AES）により分析が可能である。また、空間分解能の優れた手法としては、透過型電子顕微鏡（TEM）搭載のエネルギー分散型X線マイクロアナリシス（EDX）がある。ただし、この場合は、BaとTiとを分離することはできない。

【0055】

【実施例】次に、この発明を適用したより具体的な実施例について説明する。

【0056】〈圧電体ペーストの調製〉PZT粉末は、 $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_2O_4$ 粉末(塚化学製)とPbO粉末(高純度化学製)とを、メタノールを媒質としてボールミル混合させた後、650℃の温度で2時間焼成し、得られた焼成物を、ジルコニアボールを用いてメタノール中で16時間、ボールミル粉碎して作製した。得られたPZT粉末の平均粒径は、0.2μmであった。また、 La_2O_3 または Nb_2O_5 を添加したPZT粉末は、 La_2O_3 (高純度化学製)または Nb_2O_5 (多木化学製)の酸化物原料を $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_2O_4$ 粉末(塚化学製)とPbO粉末(高純度化学製)とに加え、上記と同様の方法により作製した。このとき得られた粉末の平均粒径は、0.2μmであった。

【0057】複合ペロブスカイト粉末は、所定量の $MgNb_2O_6$ 粉末、 $ZnNb_2O_6$ 粉末または $MgTa_2O_6$ 粉末と $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})_2O_4$ 粉末とPbO粉末とチタン酸ストロンチウム(塚化学製)またはチタン酸バリウム(塚化学製)とを、メタノールを媒質としてボールミル混合させた後、800℃の温度で2時間焼成し、得られた焼成物を、ジルコニアボールを用いてメタノール中で24時間、ボールミル粉碎して作製した。得られた粉末の平均粒径は、0.2μmであった。

【0058】得られたPZT粉末、 La_2O_3 もしくは Nb_2O_5 添加PZT粉末または複合ペロブスカイト粉末100重量部とヒドロキシプロピルセルロース(日本曹達製、HPC-L)9重量部とをエチルセルソルブ8重量部に加え、三本ロールミキサーを用いて混練し、圧電体ペースト1~10を作成した。

【0059】

ペースト1:Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$
 ペースト2:0.02 La_2O_3 -0.98Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$
 ペースト3:0.02 Nb_2O_5 -0.98Pb $(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$
 ペースト4:0.35Pb $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -0.65Pb $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$
 ペースト5:0.35Pb $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -0.62Pb $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ -0.03SrTiO₃
 ペースト6:0.35Pb $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -0.62Pb $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ -0.03BaTiO₃
 ペースト7:0.35Pb $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -0.65Pb $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$
 ペースト8:0.35Pb $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -0.62Pb $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ -0.03SrTiO₃
 ペースト9:0.35Pb $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ -0.65Pb $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$

ペースト10:0.35Pb $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ -0.62Pb $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ -0.03SrTiO₃

【0060】〈上部層形成用塗布液の調製〉各構成元素の出発原料として、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、金属バリウムまたはジエトキシバリウム、金属ストロンチウムまたはジエトキシストロンチウム、および、酢酸鉛を用いた。

【0061】上記した出発原料のうち各上部層形成用塗布液の組成に対応したものを、それぞれ2-メトキシエタノールに添加し、120℃の温度で6時間加熱処理した。これにより、褐色の均質溶液を得た。得られた溶液に、2-メトキシエタノールで希釈した0.1M塩酸を滴下した。水の添加量は、使用するアルコキシド等モル量にした。そして、上部層形成用塗布液の酸化物濃度が3重量%となるように調製した。

【0062】上部層形成用塗布液1:BaTiO₃

上部層形成用塗布液2:(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃

上部層形成用塗布液3:SrTiO₃

上部層形成用塗布液4:Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃

上部層形成用塗布液5:BaZrO₃

上部層形成用塗布液6:SrZrO₃

上部層形成用塗布液7:(Ba_{0.95}Pb_{0.05})TiO₃

上部層形成用塗布液8:(Ba_{0.85}Pb_{0.15})TiO₃

上部層形成用塗布液9:(Ba_{0.75}Pb_{0.25})TiO₃

【0063】〔実施例1~17〕

《圧電体素子形成法1》図2に示したような構成のインクジェット式プリンタヘッド用の圧電体素子を作成するために、振動板となる厚さ10μmのジルコニア基板上に、下部電極として焼成後の厚さが10μmとなるようにPtペーストをスクリーン印刷した後、各種ペーストを、圧電体膜のサイズが200μm×3mm、厚みが10μmとなるようにそれぞれスクリーン印刷した多層膜を作成した。この多層膜上に、上部層形成用塗布液を使用して上部層を形成し、得られた膜を所定の温度で5時間、PbO雰囲気中で焼成した後、上部電極としてAuをスパッタ法により成膜し、圧電体素子を作成した。

【0064】《圧電体素子形成法2》図2に示したような構成のインクジェット式プリンタヘッド用の圧電体素子を作成するために、振動板となる厚さ10μmのジルコニア基板上に、下部電極として焼成後の厚さが10μmとなるようにPtペーストをスクリーン印刷した後、各種ペーストを、圧電体膜のサイズが200μm×3mm、厚みが10μmとなるようにそれぞれスクリーン印刷した多層膜を作成した。得られた多層膜を所定の温度

で5時間、PbO雰囲気中で焼成した後、上部層形成用塗布液を使用して上部層を形成し、得られた膜を700℃の温度で15分間加熱処理した後、上部電極としてAuをスパッタ法により成膜し、圧電体素子を作成した。

【0065】得られた圧電体素子の評価は、30Vの電界印加時における素子の振動幅を、Tencor 段差計を用いて測定することにより行った。また、I-V特性を測定することにより、30Vの電界印加時における圧

電体素子のリーク特性についての評価を行った。ペースト組成、上部層形成用塗布液組成、素子形成法および焼成温度と評価結果とを表1にまとめて示す。また、上記した実施例3で得られた圧電体素子のI-V特性を、図3に実線Aで示す。

【0066】

【表1】

	ペースト組成	上部層形成用塗布液組成	素子形成法	上部層膜厚(μm)	焼成温度(℃)	振動幅(μm)	リーク電流(A/cm ²)
実施例 1	1	1	1	0.8	1050	0.20	6.7×10^{-7}
実施例 2	2	1	1	0.8	1050	0.21	6.4×10^{-7}
実施例 3	3	1	1	0.8	1050	0.21	5.9×10^{-7}
実施例 4	3	1	2	0.8	1050	0.22	6.0×10^{-7}
実施例 5	3	2	1	0.8	1070	0.21	6.1×10^{-7}
実施例 6	3	3	1	0.8	1070	0.20	5.9×10^{-7}
実施例 7	3	4	1	0.8	1050	0.20	5.9×10^{-7}
実施例 8	3	5	1	0.8	1050	0.21	6.0×10^{-7}
実施例 9	3	6	1	0.8	1050	0.20	5.9×10^{-7}
実施例 10	4	1	1	0.8	950	0.23	5.4×10^{-7}
実施例 11	5	1	1	0.8	1000	0.24	5.1×10^{-7}
実施例 12	5	3	1	0.8	1000	0.23	4.9×10^{-7}
実施例 13	6	1	1	0.8	1000	0.24	4.9×10^{-7}
実施例 14	7	1	1	0.8	950	0.22	5.7×10^{-7}
実施例 15	8	1	1	0.8	1000	0.23	4.9×10^{-7}
実施例 16	9	1	1	0.8	950	0.22	5.8×10^{-7}
実施例 17	10	1	1	0.8	1000	0.25	4.8×10^{-7}
実施例 18	3	7	1	0.8	1050	0.20	3.0×10^{-7}
実施例 19	3	8	1	0.8	1050	0.20	7.5×10^{-7}
実施例 20	3	1	1	1.6	1050	0.32	4.8×10^{-7}
比較例 1	3				1050	0.20	7.5×10^{-8}
比較例 2	5				1000	0.23	6.8×10^{-8}
比較例 3	3	9	1	0.8	1050	0.20	5.4×10^{-8}

【0067】〔実施例18〕上部層形成用塗布液7を用い、上記した圧電体素子形成法2により圧電体素子を作成した。得られた圧電体素子について、30Vの電界印加時における素子の振動幅を測定し、また、I-V特性を測定することにより30Vの電界印加時におけるリーク特性を評価した。また、上部電極を形成する前に、上部側の表面からEPMA分析を行った。この結果、上部側の最表面部からBa、TiおよびPbが検出され、Pbの含有量は5重量%であった。これにより、圧電体膜の上部側の最表面部にPb含有量の少ない層が形成されていることが確認された。ペースト組成、上部層形成用塗布液組成、素子形成法および焼成温度と評価結果とを表1に示す。

【0068】〔実施例19〕上部層形成用塗布液8を用い、上記実施例18と同様に圧電体素子の作成および評価を行った。また、上部電極の形成前に、上部側の表面からEPMA分析を行った。この結果、上部側の最表面部からBa、TiおよびPbが検出され、Pb含有量は10重量%であった。これにより、圧電体膜の上部側の最表面部にPb含有量の少ない層が形成されていること

が確認された。ペースト組成、上部層形成用塗布液組成、素子形成法および焼成温度と評価結果とを表1に示す。

【0069】〔実施例20〕素子形成法1により、圧電体膜全体の厚さが20μmで、上部層の厚さが1.6μmとなるように圧電体素子を作成した。

【0070】40Vの電界印加時における素子の振動幅を測定し、またI-V特性を測定することにより40Vの電界印加時における圧電体素子のリーク特性についての評価を行った。このときのペースト組成、上部層形成用塗布液組成、素子形成法および焼成温度と評価結果とを表1に示す。また、上部電極の形成前に、上部側の表面からEPMA分析を行った。この結果、上部側の最表面部からBaおよびTiのみが検出され、Pb成分は検出されなかった。BaとTiとの重量比より、圧電体膜の上部側の最表面部にPbの存在しないBaTiO₃層が形成されていることが確認された。

【0071】〔比較例1、2〕上記した実施例1と同様の方法により、ペースト3およびペースト5をそれぞれ使用し、図5に示したような構成の圧電体素子を作成し

た。得られた圧電体素子の、30V電界印加時における素子の振動幅を測定し、また、I-V特性を測定して30Vの電界印加時における圧電体素子のリーク特性についての評価を行った。このときのペースト組成、素子形成法および焼成温度と評価結果とを表1に示す。また、比較例1で得られた圧電体素子のI-V特性を、図3に破線aで示す。

【0072】〔比較例3〕上部層形成用塗布液9を用い、上記した実施例18と同様に圧電体素子の作成および評価を行った。また、上部電極を形成する前に、上部側の表面からEPMA分析を行った。この結果、上部側の最表面部からBa、TiおよびPbが検出され、Pbの含有量は17重量%であった。ペースト組成、上部層形成用塗布液組成、素子形成法および焼成温度と評価結果とを表1に示す。

【0073】この発明の実施例に係る圧電体素子は、30V電圧印加時における振動幅が約0.2μm~0.25μmであり、比較例と同程度であるが、30V電圧印加時におけるリーク電流が、同一組成物での比較では（実施例3~9と比較例1、実施例12と比較例2）、比較例に比べて小さくなっており、I-V特性が改善されていることが分かる。

【0074】〈圧電体塗布液の作成〉各構成元素の出発原料として、酢酸鉛脱水物、金属マグネシウム、酢酸亜鉛脱水物、酢酸ニッケル脱水物、ペンタエトキシニオブ、ペンタエトキシタンタル、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、金属バリウムまたはジエトキシバリウム、および、金属ストロンチウムまたはジエトキシストロンチウムを用いた。

【0075】上記ペーストと同一組成になるように、それぞれの出発原料を2-メトキシエタノールに添加し、120℃の温度で6時間加熱処理した。これにより、褐色の均質溶液を得た。得られた溶液中に、2-メトキシエタノールで希釈した0.1M塩酸を滴下した。水の添加量は、使用するアルコキシドと等モル量にした。また、溶液に、増粘剤としてヒドロキシプロピルセルロース（HPC-L）の2-メトキシエタノール溶液を添加した。無機組成物に対するヒドロキシプロピルセルロースの添加量は、10%とした。そして、得られた塗布液の酸化物濃度が20重量%となるように調製した。

【0076】

塗布液1：Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃

塗布液2：0.02La₂O₃-0.98Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃

塗布液3：0.02Nb₂O₅-0.98Pb(Zr

0.52Ti_{0.48})O₃

塗布液4：0.35Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.65Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃

塗布液5：0.35Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.62Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃-0.03SrTiO₃

【0077】〔実施例21~35〕

《圧電体素子形成法3》図2に示したような構成のインクジェット式プリンタヘッド用の圧電体素子を作成するために、振動板となる厚さ5μmのジルコニア基板上に、下部電極としてTi膜を50nm、Pt膜を0.5μmの厚みにそれぞれスパッタ法で形成した。そして、下部電極上に、塗布液をスピコート法（1,200rpmの回転数で30秒間）により塗布して成膜した後、塗布膜を120℃の温度で乾燥させ、400℃の温度で仮焼成（昇温速度：20℃/分、15分間保持）した。各塗布液を用い、この操作を、全体の膜厚が5μmになるまで繰り返した。得られた多層膜上に、上部層形成用塗布液を使用して上部層を形成した後、400℃の温度で仮焼成（昇温速度：20℃/分、15分間保持）し、続いて900℃の温度で焼成（昇温速度：10℃/分、15分間保持）した。得られた圧電体膜上に、フォトリソを用いてパターンニングし、ケミカルエッチング処理して、圧電体膜のサイズが200μm×3mmとなるようにパターン形成成した。得られた圧電体膜上に、上部電極としてAuをスパッタ法により成膜し、目的の圧電体素子を得た。また、実施例21については、上部電極の形成前に、SIMSを用いて上部側の定性分析を行った。この結果、上部側の最表面部においてPb成分を検出することはできなかった。

【0078】〔実施例36〕圧電体素子形成法3により、圧電体膜全体の厚さが2μmで、上部層の厚さが0.05μmとなるように圧電体素子を作成した。

【0079】得られた圧電体素子の評価は、15Vの電界印加時における素子の振動幅を、Tencor段差計を用いて測定することにより行った。また、I-V特性を測定することにより、15Vの電界印加時における圧電体素子のリーク特性についての評価を行った。塗布液組成、上部層形成用塗布液組成および素子形成法と評価結果とを表2にまとめて示す。また、上記した実施例24で得られた圧電体素子のI-V特性を、図4に実線Bで示す。

【0080】

【表2】

	塗布液組成	上部層形成用 塗布液組成	素子形成法	上部層膜厚 (μm)	振動幅 (μm)	リーク電流 (A/cm^2)
実施例21	1	1	3	0.2	0.14	8.7×10^{-7}
実施例22	2	1	3	0.2	0.13	5.4×10^{-7}
実施例23	3	1	3	0.2	0.13	5.2×10^{-7}
実施例24	3	1	3	0.1	0.14	6.2×10^{-7}
実施例25	3	1	3	0.05	0.15	7.3×10^{-7}
実施例26	3	2	3	0.2	0.13	5.0×10^{-7}
実施例27	3	3	3	0.2	0.13	5.3×10^{-7}
実施例28	3	3	3	0.1	0.14	5.2×10^{-7}
実施例29	3	4	3	0.2	0.13	5.2×10^{-7}
実施例30	3	5	3	0.2	0.12	5.5×10^{-7}
実施例31	3	6	3	0.2	0.13	5.4×10^{-7}
実施例32	4	1	3	0.2	0.16	4.5×10^{-7}
実施例33	5	1	3	0.2	0.18	4.2×10^{-7}
実施例34	5	3	3	0.2	0.17	4.0×10^{-7}
実施例35	5	3	3	0.1	0.18	4.3×10^{-7}
実施例36	3	1	3	0.05	0.14	9.1×10^{-7}
実施例37	3	7	3	0.2	0.20	5.3×10^{-7}
実施例38	3	8	3	0.2	0.20	1.0×10^{-6}
比較例4	3				0.15	2.8×10^{-6}
比較例5	5				0.18	9.7×10^{-6}
比較例6	3	9	3	0.2	0.20	1.0×10^{-6}

【0081】〔実施例37〕上部層形成用塗布液7を用い、上記した圧電体素子形成法3により圧電体素子を作成した。得られた圧電体素子について、15Vの電界印加時における素子の振動幅を測定し、また、I-V特性を測定することにより15Vの電界印加時におけるリーク特性を評価した。また、上部電極を形成する前に、上部側の表面からEPMA分析を行った。この結果、上部側の最表面部からBa、TiおよびPbが検出され、Pbの含有量は4重量%であった。これにより、圧電体膜の上部側の最表面部にPb含有量の少ない層が形成されていることが確認された。塗布液組成、上部層形成用塗布液組成および素子形成法と評価結果とを表2に示す。

【0082】〔実施例38〕上部層形成用塗布液8を用い、上記実施例37と同様に圧電体素子の作成および評価を行った。また、上部電極の形成前に、上部側の表面からEPMA分析を行った。この結果、上部側の最表面部からBa、TiおよびPbが検出され、Pb含有量は9重量%であった。これにより、圧電体膜の上部側の最表面部にPb含有量の少ない層が形成されていることが確認された。塗布液組成、上部層形成用塗布液組成および素子形成法と評価結果とを表2に示す。

【0083】〔比較例4、5〕塗布液3および塗布液5をそれぞれ使用し、5 μm の厚みになるまで成膜から仮焼成を繰り返した後、900℃の温度で焼成（昇温速度：10℃/分、15分間保持）して、図5に示したような構成の圧電体素子を作成した。得られた圧電体素子の、15V電界印加時における素子の振動幅を測定し、また、I-V特性を測定して15Vの電界印加時における圧電体素子のリーク特性についての評価を行った。このときの塗布液組成、素子形成法および焼成温度と評価

結果とを表2に示す。また、比較例4で得られた圧電体素子のI-V特性を、図4に破線bで示す。

【0084】〔比較例6〕上部層形成用塗布液9を用い、上記した実施例37と同様に圧電体素子の作成および評価を行った。また、上部電極を形成する前に、上部側の表面からEPMA分析を行った。この結果、上部側の最表面部からBa、TiおよびPbが検出され、Pbの含有量は17重量%であった。塗布液組成、上部層形成用塗布液組成および素子形成法と評価結果とを表2に示す。

【0085】塗布液を用いて作成した本発明の実施例21～38に係る圧電体素子も、ペーストを用いて作成した本発明の実施例1～20に係る圧電体素子と同様の効果があることが確認された。

【0086】上記した実施例3、実施例11および実施例24で得られた圧電体素子を用いてインクジェット式プリンタヘッドを作成したところ、いずれのものでも、インクの吐出が確認された。また、同様にして、複数個のインクノズルを設けたインクジェット式プリンタヘッドを作成したところ、同様にインクの吐出が確認された。これにより、本発明の圧電体素子がインクジェット式プリンタヘッドとして有用であることが分かった。

【0087】

【発明の効果】請求項1または請求項2に係る各発明の圧電体素子は、圧電体膜の、電極と接触する面側に、Pbを含有しない、もしくはPb含有量の少ない酸化物質層を具備していない圧電体素子に比べてリーク電流が低減し、優れた圧電特性を有する一方、その製造のためのプロセス制御も比較的容易である。

【0088】さらに、請求項1または請求項2に係る各

発明の圧電体素子では、素子の機械的な耐久性がより改善される。

【0089】請求項3に係る発明の圧電体素子では、素子の駆動電圧を低く抑えることができる。

【0090】請求項4に係る発明の圧電体素子では、リーク電流がより低減し、より優れた圧電特性を有する。

【0091】請求項5に係る発明の圧電体素子では、圧電体膜が優れた圧電特性を有する。

【0092】請求項6に係る発明の圧電体素子では、圧電特性が優れていることに加え、特性の選択の幅が広がり、素子設計の面で有利となる。

【0093】請求項7に係る発明の圧電体素子では、リーク電流を低減させる効果が確実に発現するとともに、圧電体素子としての性能の低下を来たすことがない。

【0094】請求項8に係る発明の圧電体素子では、確実に有効な振動が得られ、駆動電圧もそれほど大きくする必要が無い。

【0095】請求項9に係る発明の圧電体素子では、圧電体素子としての圧電特性の低下を来たすことがない。

【0096】請求項10ないし請求項12に係る各発明の製造方法によると、上記した効果を奏する圧電体素子を比較的簡易な製造工程により得ることができる。

【0097】請求項13に係る発明のインクジェット式プリンタヘッドは、アクチュエータとして、上記特性を有する圧電体素子を具備していることにより、高性能化が図られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施形態の1例を示し、圧電体素子の部分拡大断面図である。

【図2】図1に示した圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式プリンタヘッドの一部を拡大して模式的に示す縦断面図である。

【図3】この発明の実施例3で得られた圧電体素子および比較例1で得られた圧電体素子のそれぞれのI-V特性を示す図である。

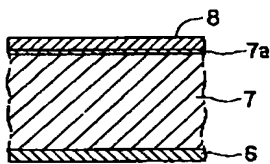
【図4】この発明の実施例24で得られた圧電体素子および比較例4で得られた圧電体素子のそれぞれのI-V特性を示す図である。

【図5】従来の圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式プリンタヘッドの一部を拡大して模式的に示す縦断面図である。

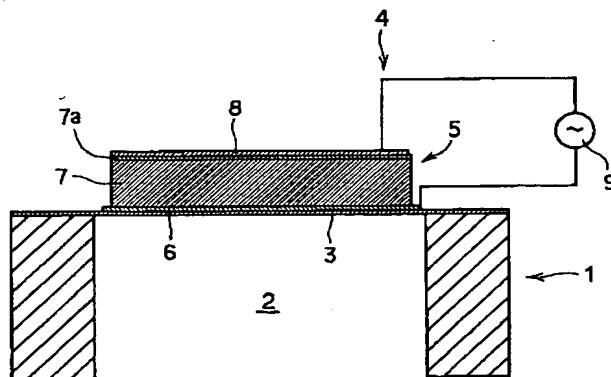
【符号の説明】

- 1 ヘッド基台
- 2 インク室
- 3 振動板
- 4 アクチュエータ
- 5 圧電体素子
- 6 下部電極
- 7 圧電体膜
- 7a リーク抑制層
- 8 上部電極
- 9 電源

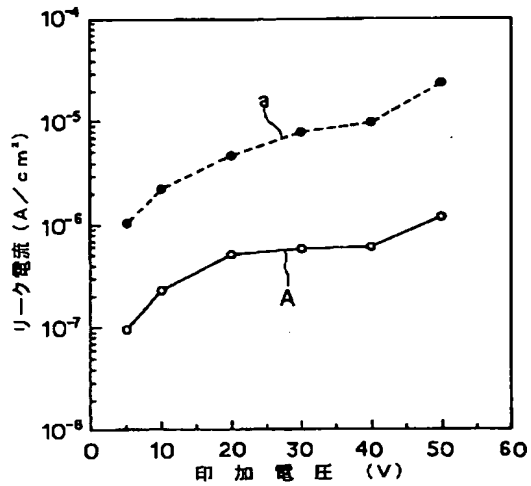
【図1】



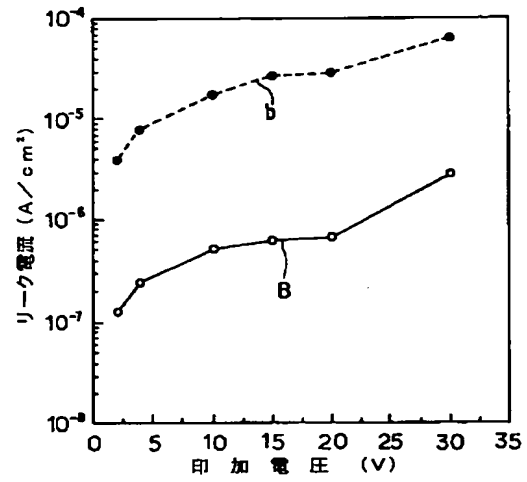
【図2】



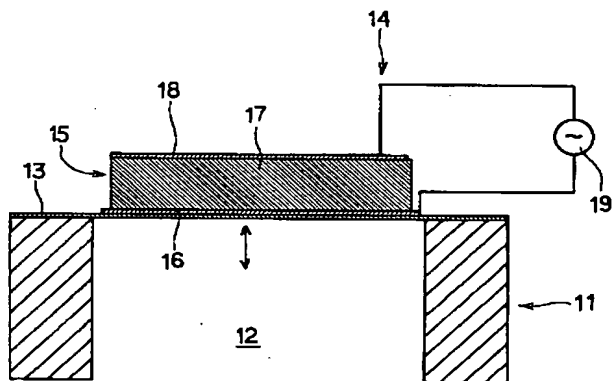
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01L 41/187
41/22

識別記号

FI

H01L 41/18

41/22

テームコード (参考)

101D

101F

Z